

AW

⑤ Int. Cl.
G 03 c 1/02
C 08 f 27/12
C 08 f 11/02
C 08 f 3/70
C 08 f 1/18

⑥ 日本分類
103 B 0
26(3)F 121
26(3)F 116.1
116 A 415
26(3)B 162.3
26(3)A 22
26(3)B 51

⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭48-6962

特 許 公 報

⑭ 公告 昭和48年(1973)3月 2日

発明の数 1

(全2頁)

1

⑮ 感光性ポリビニルアルコール組成物

⑯ 特 願 昭45-124451

⑰ 出 願 昭45(1970)12月28日

⑱ 発 明 者 富田耕右
宇治市宇治野神1

同 浅川仁
京都市伏見区深草野手町26

同 大西伸弥
京都府相楽郡木津町西垣外23

⑲ 出 願 人 ユニチカ株式会社
尼崎市東本町1の50

⑳ 代 理 人 弁理士 児玉雄三

発明の詳細な説明

本発明は完全ケン化または部分ケン化ポリビニルアルコールのモノマレイン酸あるいはモノフマル酸エステルを主成分とする感光性ポリビニルアルコールに光増感剤を加えてなる感光性ポリビニルアルコール組成物に関するものである。

ポリビニルアルコール水溶液に重クロム酸塩を混入してつくられる感光液は従来写真製版の際のレジスト用感光液として広く用いられている。しかしながらこの種の感光液は暗反応が著しいため長期間の保存に耐えず、また露光により生じた水不溶化部の水に対する不溶性の程度も十分に高いものとはいえないものである。一方、ケイ皮酸などが光により2量化する性質を応用してポリビニルアルコールの側鎖にシンナモイル基などを導入した感光性樹脂も広く知られている。これらの感光性樹脂は重クロム酸塩を用いる従来の感光液と比べるとはるかに保存性がよく、また露光によって生じた不溶部の耐薬品性も良好であるので製版用レジストとして用いられるに至っている。しかしながらこの種の感光性樹脂は水に対して溶解性がないため、現像の際に水以外の有機溶媒を使用しなければならないという不便さを有している。

2

本発明者らはこれらの点に鑑み、水溶性を有し、安定に保存でき、紫外線などの活性光線の作用により速やかに架橋不溶化を生じしかも不溶化部の耐水性、耐薬品性のすぐれた感光性樹脂につき検討した結果本発明に到達したものである。

本発明の感光性ポリビニルアルコール組成物の主成分となるポリビニルアルコールモノマレイン酸またはモノフマル酸エステルとは完全ケン化或いは部分ケン化ポリビニルアルコール中の水酸基をモノマレイン酸またはモノフマル酸エステル化させたものであつてこれは活性光線の不存在下に於て、完全ケン化或いは部分ケン化ポリビニルアルコールを適当な溶媒中で無水マレイン酸あるいは無水フマル酸もしくはマレイン酸あるいはフマル酸と反応させることによつて製造することができる。適当な溶媒とはたとえば、水、酸もしくはアルカリ水溶液、ピリジンなどの芳香族3級アミン、トリエチルアミンなどの脂肪族3級アミン、およびジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドやジメチルスルホキシドなどの極性溶媒などである。ポリビニルアルコールを酢酸もしくは無水酢酸などを用いてエステル化する方法は広く知られており、本反応においてもこれらの公知の技術を適用することができる。この反応は容易に進行するので殊更な触媒の使用は特に必要ではないが、エステル化の度合を高めるため、あるいは反応を速く進行させるために必要とあれば用いてもよい。このような目的のために使用されるものとしてはたとえば少量の硫酸、塩酸などの無機酸、酢酸ナトリウム、アルカリ金属やハロマグネシウムのアルコキシド、塩化亜鉛などがある。

本反応を行なうにあつてはモノエステル化以外の副反応を防ぐため、できるだけ温和な条件で行なうことが望ましい。このようにして得られた生成物は室温で水に速やかに溶解する。

本発明はこの生成物であるポリビニルアルコールモノマレイン酸またはモノフマル酸エステルを

3

主成分とする感光性ポリビニルアルコールに光感受性をさらに鋭敏なものとせしめるために光増感剤を添加した感光性ポリビニルアルコール組成物であり、光照射による不溶化を確実に安定化したものである。この目的のために使用される化合物として、たとえば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9・10-アントラキノン、1・4-ナフトキノン、2-メチルアントラキノン、9・9-ジアミノベンゾフェノンなどがあげられる。これらの光増感剤はポリビニルアルコールモノマレイン酸またはモノフマル酸エステルの水溶液中に直接あるいは少量のアルコール液として添加し、均一な溶液とさせて感光液とすることができる。製版レジスト用感光液としてはこの状態で使用されるが、本発明の感光性ポリビニルアルコール組成物を印刷レリーフ用として適用する際には、いつれん溶媒を除去して固形状として取り出し、シート状に加工成形しておき、これをアルミニウム板のような適当な金属支持台上に貼りあわせた状態で使用される。

この本発明の該感光性ポリビニルアルコール組成物から得られた成形物の不溶化に要する時間はエステル化の程度にもよるが、400W高圧水銀灯で5分以上20分程度であり、低圧水銀灯を用いた場合でもほぼ同程度の時間で達成しうるのである。不溶化物は硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸やカ性ソーダあるいはカ性カリなどの濃アルカリ液に対して、特に過激に加熱しないかぎり、全く安定である。

このように本発明の感光性樹脂組成物は保存性がよいように光照射による架橋不溶化部の耐水性、耐薬品性がすぐれているために、レジスト用感光液として使用できるだけでなく、樹脂本来の強靱性から、印刷レリーフ用材としても適用可能であり、またこれら以外の広範な用途に応じ得る。なお、照射光源としてはうゑに述べた高、低圧水銀灯以外にアーク灯、キセノンランプ等も用いることができる。本発明を更に以下の実施例によつて説明する。なお、本発明はこれら実施例によつて何ら限定されるものではない。

実施例 1

完全ケン化ポリビニルアルコール8.8gをジメチルスルホキシド100ml中に溶解し、無水マレ

4

イン酸19.6gを投入し、温度50℃で5時間反応を行なつた。生成物の収量は11gでエステル化率は12.1%であつた。この生成物2gを水20ml中に溶解し、この溶解中にベンゾフェノン5100mgを溶解したメタノール液2mlを加え、均一な溶液としたのちガラス板上にフィルムを形成させた。このフィルムは400W高圧水銀灯による光照射を10分を行なうことにより水不溶となつた。

なお、対照として光増感剤を加えることなく作成したフィルムは不溶化に15分ないし20分間要した。

実施例 2

ケン化度88%の部分ケン化ポリビニルアルコール10gおよび無水マレイン酸3.9gを200mlのジメチルアセトアミド中、60℃で3時間反応を行ない、アセトンを洗脱剤として使用して生成物を取り出した。収量は10.7gでエステル化率は10.6%であつた。この生成物10gを水20100ml中に溶解した。一方、9・10-アントラキノン50.0mgを50mlのメタノール液中に溶解しておき、両者を混合した。次に溶媒を蒸発し、残留物を粉碎機で粒状とし、さらに一昼夜温度50℃で減圧乾燥を行なつた。この均一な組成物を圧延機にかけ温度120℃、圧力100kg/cm²でプレスして厚さ0.5mmのフィルムを作成した。このフィルムをアルミニウム板上に接着し、ネガフィルムを通して紫外線照射を10分間を行なつた。照射後、水道水にて5分間現像を行なうことにより鮮明なレリーフ像が得られた。

⑦特許請求の範囲

1 ポリビニルアルコールモノマレイン酸エステルまたはポリビニルアルコールモノフマル酸エステルを主成分とする感光性ポリビニルアルコール組成物に光増感剤を加えた感光性ポリビニルアルコール組成物。

⑧引用文献

特 公 昭40-16150

英国特許 967714

有機合成化学 23(1) 1965 第971

～972頁